- (19) The Japanese Patent Office Patent Laid-Open Publication
- (11) Publication No. 57-29609
- (43) Publication date: February 17, 1982
- (54) entitled: A SPANDEX FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING
- (21) Japanese Patent Application No. 56-93119
- (22) Filing date: June 18, 1981
- (72) Inventor(s): Kenes Edward Marchin, et al.
- (71) Applicant: EI Dupont de Nimoas and Company

Claim

- A spandex fiber comprising an effective amount of fine zinc oxide having a purity of at least 99.4 % to increase durability to deterioration induced by chlorine.
- The spandex fiber of claim 1, wherein zinc oxide has a sulfur content of not more than 0.025 %.
- 3. The spandex fiber of claim 1, wherein zinc oxide has a purity of at least 99.7 % and a sulfur content of not more than 0.005 %.
- 4. The spandex fiber of any one of claims 1 to 3, wherein the concentration of zinc oxide in the fiber is 0.5 to 10 wt%.
- 5. The spandex fiber of any one of claims 1 to 3, wherein the concentration of zinc oxide is 1 to 3 wt% and the average particle diameter of zinc oxide is 0.1 to 1 μ m.
- 6. A process for producing a spandex fiber by dissolving a long-chain synthetic polymer containing at least 85 % of a segmented polyurethane in an organic solvent and dry spinning the formed polymer solution through an orifice to produce the fiber, wherein an effective amount of high-purity zinc oxide particles is dispersed in the fiber.
- 7. The process of claim 6, wherein the zinc oxide particles have a purity of at least 99.4 % and a sulfur content of not

more than 0.025 % and the concentration of zinc oxide in the fiber is 0.5 to 10 wt%.

- 8. The process of claim 6, wherein the zinc oxide particles have a purity of at least 99.7 %, a sulfur content of not more than 0.005 % and an average particle diameter of 0.1 to 1 µm and the concentration of zinc oxide in the fiber is 1 to 3 wt%.
- 9. The process of any one of claims 6 to 8, wherein the zinc oxide particles are added to a mixture of other additives and injected into the polymer solution at an upstream of the orifice.
- 10. The process of any one of claims 6 to 8, wherein a slurry of the zinc oxide particles is formed in a compatible medium and added to the polymer solution at an upstream of the orifice.

(9) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公闆

⑫ 公開特許公報(A)

昭57-29609

60Int. Cl.3 D 01 F 6/70 識別記号

广内黎理番号 6768 - 41

⑥公開 昭和57年(1982)2月17日

発明の数 2 審查請求 未請求

(全8頁)

分スパンデックス繊維及びその製法

の特 育 四56---93119

②出 . 顧 昭56(1981)6月18日

優先権主張 @1980年6月20日 @米国(US)

@161606 ⑦発明者ケネス・エドワード・マーチン

アメリカ合衆国バージニア州22

980ウエインズ・ポロ・フエア ーウエイドライブ1030

の出 願 人 イー・アイ・デュポン・デ・ニ モアス・アンド・カンバニー アメリカ合衆国デラウエア州ウ イルミントン・マーケツトスト

リート1007

個代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

1 発明の名称

スパンデックス繊維及びその製法

2 特許請求の範囲

- 1. 塩素が誘発する劣化に対する耐性を増加す るために破碓が少くとも9948純度の敬禰な設 化亜鉛の有効量を含有することを特徴とするスパ ンテックス模様。
- 2. 歴化卓鉛が0.025%より大きくなり気黄 含量を有する特許請求の範囲第1項配収のスパン デックス徴性。
- 0 5 多より大きくない硫黄含盐を有する特許網求 の蚊曲第1項配載のスパンデックス繊維。
- 4 時化亜鉛機能が連維の0.5~10 異数多の 範囲である特許請求の処理第1~第3項の何れか て紀世のスパンデックス複雑。

- 5. 酸化亜鉛繊度が1~3重量多の範囲であり、 即化研紛の平均対係がQ1~1ミクロンである特 許請求の範囲第1~第3項の何れかに記載のスパ ンデックス複雑。
- 6 少くとも855のセグメンテッドポリケレ タンを含有する投鎖合成業合体を有機溶剤中に必 解し、次いで生成した重合体溶液がオリフイスを 消して増継に拡式妨当されるスパンデックス繊維 の製法において、有効はの癌糖度既化亜鉛粒子が 繊維の中に分散せしめられることを特徴とする製
- 7. 韓化亜鉛粒子が少くとも9945の純度と 0.025 あより大きくない硫黄含量を有し且つ機 機中の晩化亜鉛油度が0.5~10重担多である特 許請求の範囲第6項配献の製法。
- 8. 酸化亜鉛粒子が少くとも99.7%の純炭、 Q005あより大きくない硫資含量、及びQ1~

特開明57-29609(フ)

1ミクロンの平均収益を有し、且つ根准中の駅化 亜鉛製度が1~3 重数多である特許請求の低回額 6 場に記載の製法。

9. 設化亜鉛粒子を他の森加利の融合物に加え、 ないでオリフイスの上流で重合体器派に注入する 転兵達30のが映道5~8.道の何れかに配数の製法。

1 Q 設化亜鉛粒子のスラリーを相希性媒体中 で生成せしめ、次いでオリフィズの上流で重合体 の起表に必加する特許請求の超性額 6~8 頃の何 れれば単級の数字。

3 条明の辞世な説明

本発明は、たとえば水林ブールにおいて返過するような、塩よ処理水環境において使用することを裏図するスパンデックス級機に関するものである。特化本発明は敬細な(fine devided)酸化 単純を含有する機能に関する。

少なくとも858のセグメンテツドポリウレタ

本発明は、譲継中に分散させた有効性の機細な 高純医療化亜鉛を言有することによつて塩素が誘 続する劣化に対する同上した耐性を育するスペン デックス繊維を提供する。少くとも9345、好 しくは927年の分析値を有する環化亜鉛が本発 明の波用に適している。 懐髄の重替に垢づいて 05年というような低い規定または10年の3い はそれ以上というような高い異定の酸化亜鉛が効 乗初であるけれども、既化亜鉛の好遇対実は 轅機 の度替に近づいて1~3年の範囲である。好選を 平均む速は01~1ミクロンの範囲である。

本明卓がにかいて用いる場合の収性という用語 は、ステーブルファイバかよび/または連光フィ ラメントを包含する。

本 光明にかいて 歓迎な 頭化 亜鉛の 有物 種は、かなり 広い 範囲に わたつて 伝える ととが できる。 塩 ぱか粉 始する 劣化に 対する 射性 の 改 香は、 0.5 メ

ンを包含する長額合成重合体から成るスペンデッ クス繊維は、この分野で公知である。このようた 複雑の糸は、なかでも、水泳着に対して有用な、 株力的な繊維の製造に用いられている。しかした がら、水水ブール中の水は、活性塩素含味が通常 は、0.5~3ののm(100万部当りの部数)ま たはそれよりも高い程度というように、塩素処理 してある。このようを環境におけるポリウレタン スパンデックス破機の暴露は破機の物理的性質 (たとえばタフネス)の低下を生じさせる可能性 がある。実用的た立場からは、多少の劣化は、こ れらの複雑を用いて製造した職物の使用者がその 影響に気付くことなく、許容することができる。 しかしながら、塩素が熱菜する劣化に対する耐性 の改善は、毎に低デニール(たとえば100デニ ール未満)の糸に対して、必要である。このよう た攻特を提供することが本発明の目的である。

というような低いは化亜鉛酸度で運成することができる。しかしながら、より大きな改善は、酸度が少なくとも19であるときに得られる。時によっては破離中の酸化亜鉛の高い液度(たとえば109以上)を使用することができるけれども、透刺な量の添加剤は、液化亜鉛成加剤を含有しない同一破離と比較して、複雑(製造時)のいくつかの由退的性質に感影響を与える故に、通常は5条流の減度を使用する。それ故、経磁中の酸化亜鉛の酸度の段道範囲は1~39である。

酸化重鉛器加網は、本端明にかいては、数細な 粉末である。それによつて、酸化重鉛粒子が比較 内大きい場合に遅成されるものよりも物一な、線 機中にかける酸化亜鉛の分散が可能となる。55 クロンを超える平均粒値を有する粒子は、線像の 粉糸の図慮を導くかそれがあり、それ故、一般に 回避される。015クロン、または更にそれより もいくらか小さな平均粒径を有する工業的に入手 することができる減化亜鉛粒子が満足できる。平 均粒性の呼減軽断は0.1~1ミクロンである。

年発列における使用に対しては、病純度(少なくとも9 2 4 年 2 n U)の酸化亜鉛が適している。
より低い純硬の酸化亜鉛は塩よが誘発する劣化に
対する耐性に焼らかの改善をもたらすことができ
るが、より高純酸の材料は、壊滅の咳ので良い耐
吸薬劣化性および個型的位質並びに自産の機構に
対するより低い感形がをもたらす。高純酸の酸化
亜鉛は"非直般"フランス法又はそれと例じよう
な万法で金属亜鉛を硬化することにより製造する
ことができるが、これに較べて"直根"法又はア
メリカ法は高純重の酸化亜鉛を選供しない。適当
なものの中で、高純度の市域の酸化亜鉛の中には
"アゾ"-77(オハイオ州、コロンブスのAS
ARC Uから市蔵)、"カドックス"-15(ベ

ンシルバニア州、ベスレへムのニュージャージー 亜鉛カンパニーから市域)、 硬化亜鉛 + 2 0 また は + 9 1 1 (ベンシルパニア州、ビフツパーダの セントジョー亜鉛カンパニーから市域) かよび U、 S.P. 硬化亜鉛 (ミズーリ州、セントルイスのマリ ンクロットから市場) がある。

酸化亜鉛の網膜の表示は酸化亜鉛中の健興含量 でなされる。元素分析によれば、酸化亜鉛中の突 機物は、ぱゃカドミユム、カルシウム、銅、鉄、 鉛、マグネシユム、加県、質達、及び破貨等であ る。酸化亜鉛中の突縄曲の一般的水準の便利な調 定法は七の値質含量にある。本端明で使用される 高純度酸化亜鉛は一般に00255より多くない。 好ましくは00055より多くない酸質含量を有 する。

少なくとも 8 5 多のセグメンテッドポリウレタンを包含する長鎖合成 直合体を有機器剤中に経解

し、広いで七の組成をよりアイスを地じてフィラメントとして乾式病系すっことから成るぶ 海州によるスペンデックスの超過方法に知いては、対きしくは当合体の直管の少なくとも 0.5 パーセントでありかい場合には10パーセント以上の表にある、有効な水の液化性細程子を、フィラメント内に分成させる。ほ化亜鉛程子はスパンデックス複雑の対途中のいくつかの時点の何几かにかって、添加することができる。たとえば、環化透対をスラリーとして温の森加剤の房板また江力破底に加え、広いで破機均然よりフィスの上間で重合体形成と出合するかまたはその中に注入することができる。いりまでもなく、浸化毛利粒子は、乾燥粉末として、または馬当な砂水中のスラリーとして、電甘体功素が成成の関係に能加することもできる。

物記のようだ、本希男の収集スペンデックス繊 経は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテ ルエステルなどに盃づくもののような、セグメン テッドポリウレタン車合体から成つている。この ような繊維は、たとえばアメリカ合衆国特許29 29.804号、3097,192号、342871 1 号、 3 5 5 3 2 9 0 号かよび 3 5 5 5 1 1 5 号 に記す方法のような、公知の方法によつて表造す ることができる。これらのスパンデツクス革合体 の中の一部のものは、他のものよりも、塩栄によ つて誘発される劣化を受けやすい。これは、たと えば、ポリエーテルに基づくポリウレタンから収 るスパンデックス機能に関する後配拠施例1の結 果とポリエステルに基づくポリウレタンから収る スパンデックス複雑に関する堤厢例2の結果とを 比較することによつて、見ることができる。これ ちの必麻肉が示すように、ポリエーテルに基づく ポリウレメンから砹るもののようなスパンデック ス繊維は、本系明に使がり酸化亜鉛粒子の包含に

特開昭57-29609(4)

よつて、 向のスパンデックス 機能より 6 大きな利益を受ける。 それ故、 ポリエーテルに 基づく ポリ ワレタンを包含する本発列の央流形態 がけ逃であ

本場男のスパンデッタス減幅は、たとえば、つ 中側し別、取じ筋止剤、染料、減・光かよび連緩 に対する安定網などのような、異なる目的のため の世々の瘀加剤をも、それらの瘀加剤が減化運始 と相好れない影響を与えない減りは、音荷するこ とができる。更に、本場当の緩緩から減る糸また は成本の仕上げあるいは火色に繰しては、液化室 ぬの不信性化または無準を避けるように、注感を ならわなびればならない。

上配の個々のパラメーターの側定のためには、 以下の試験方法を使用する。

減減中の設化亜鉛の減減は、次のようにして定 減する。 重量を計つた繊維の試料を800でのマ

仮化亜知中の誠実言葉はX器優先スペクトル分 所で測定できる。Philips 社PW-1400型X ポスペクトロメーターで、英型雰囲気でグラフア イト結晶を博え且つ鰻ターグットを有するX級智 を減えたものが丹痕である。スペクトロホトメー メーは50,000ボルト、40ミリアンペフで操 作される。低度のKアルフア線の応答が、NV Philips Gloeilamp an Fabricken Bidhaven The Netherland、1980、CLり刊行されて いるPW-1400の液作預針番の一般品明によ つて測定される。表異は、他の方法では液出可能 な重の破異を含有しないサンブルに低級加重の既 知象を加えたサンブルを分析することにより夜足 される。

ファル炉中の白金皿中で10分間次化する。とのようにして生成せしめた残渣を50多月C1 形 旅中に培解する。 炉過によって不信解物を徐く。 広いて、 原子吸光分析方法 、 コネチカット州、ノーウォーク、 パーキンエルマーコーポレーション (1973)に配数する方法に従って、 運発ランブを満足且つ成知並の酸化運発含有試料によって製正したパーキンエルマー370型原子要光分光光度計(または同等の装置)で分析する。 次いて減速の金度量の百分率として度化重鉛機度を計算する。

像化亜鉛の純度は、F. O. Snell 及びF. M.

Siffen 看 " Commercial Methods of Analysis", Megraw-Hill Book Company Inc.

New York . 1944.504-506頁に述べ

られているフェロシアン化加風病定法で測定できる。

ヨイスローブルカンパニー、ダーハム、イングランド、に配載の手順に従つて、ジョイス・ローブル・円鑑達心分離方法によつて、測定する。通常は、 壊様中にかける平均粒径は 壊様の政造にかいて 使用する 富合体 帯域に加える粒子の粒径とは 厚等しい。 壊化・亜鉛を含ずする 環機の設造の工程中では、粒種のきわめて僅かな低下が生するのみである。

スパンデックス機様のタフネスは、表面強力と 表面伸縦の視として逆載され、インストロン試験 機化よつて側定される。成知のデニールの2イン ケ(51cm)の糸を、成力。A。の引張ロードセ ルを個えた、インストロンTM形試験機のつかみ の割に隔す。との試料を20インケ/分(51cm /分)の遮まで引張る。糸の坡面にかける神便パーセント(坡面伸度)と、当初の糸のデニールで 飲した糸の岐断時のクラム単位の引張力(破面環

特問昭57-29609(5)

力)を配録する。宝成級を、70F(21℃)の 値式と65多の相対遠変に知いて、米をこのよう な点件で干責化させたのちに、行なり。各側定に がして3 高額銀料の干均をとる。

した水泳ブール中に乗した水泳着中の相当する糸 の性能と相関する。

"塩紫処理"水中の塩紫の減度を、本明総審化かいては、灰度イオンを灰度に液化することができる埋業の速度と定義する。この機度は、灰化カリウム、チオ硫酸ナトリウム減定によつて定せし、 "倍性塩素(CI。)を100万部当りの稀較として配除する。 病定方法は、分析すべき埋棄処理水に対して20×0天化カリウム水稀積、10×0の水が減かよび5×0の低分物を001×チオ硫酸ナトリウムによつて 戦労/矢度軽点さて満定する。

本希明を以下の東海例によつて何証するが、と れらの実施例によつて本希明を娘定しようとする ものではなく、また、これらの実施例中で、 等に 他のことわりがない限りは、百分率はすべて 懐報 の金重量に対するものである。

夹 施 切 1

この実施例は、ポリエーテル化振づく触状セグ メンテッドポリウレタン中に減化亜輪の分散力が 存在している場合に遅成される温素誘続劣化の低 下を剥削する。

N,N-ジメナルアセトアミド中のセグメンテンドポリクレタンの低減を、アメリカ 日衆國特許 3,428711 特に出版の一般的方法(たとたば、共通内2の以1 前と実施列1の配送)にほつて減 対した。1,70のモル比にめるカ、カーメナレンシフエニルジインシアナートとポリテトラメチレンエーテルグリコール (約1800分子装)の 無齿を退留市を調成して、80~90でに90~100分前減つととによつてインシアナート末端 ポリエーテル (丁なわちキャップドグリコール) を以対し、広いでそれを60でまで冷却してい,

約45年の國形分を言有する社合物とした。 次いて酸しく徒痒しながら、キャップしたグリコールを、約75℃の温暖にかいて、ジェチルアミンを13-ショーの温暖にかいて、ジェチルアミンと13-ショーをクリコールのエチレンジアミンと13-ショーをクリコールでは31であり且つジェチルアミンに対するモル比は631であり且つジンアミル選級短機例のチャップしたグリコール中の示成にインシアナートに対するモル比は6948であつた。かくして得たセグメンテッドポリウレタンの超低は約365の個形分を含有し且つ40でにかいて約210がアンジメチルアセトアミド中で超成100×35の強度で測定して、695の通機能展を有していた。

かくして併た 贴欄な 直合体名派に対して、 委記 の表に示す 藍の 設化 亜鉛のほか、二 政化チタン、

特間昭57-29609(よ)

この通台体将級を腐成に促がいオリフイスを通 じて蛇式的杀しじ、服台した(coalesced) 4 フイシメント、40デニールの糸とした。次いで この糸に対して、シミユレートした仕上げ必進を 出し、その湖に糸(通常は20四の試料)を、常 任にかいて、459のビョリン酸因チトリウムと
459の**デュポノール&P**(イー・アイ・デ
ニポンドニモアズアンドカンパニー、ウイルミン
トン、デラウエア州から市域されている、主とし
てラワリル硫酸ジエタノールアミンから成る洗浄
刷)を含有する85~96℃の31の水中に浸漬した。

次いて、糸 " α " 乃並 " ο " と名付けた仕上が つた糸を " 塩深処道水 鎌盧武浪" にかけた。塩 端 処道水への築護の結果を依託の表に受約する。

比税例であつて、それぞれのおよび 0.2 6 多の 使化進級を含有する条。 a ** および条。 b ** は、 きわめて短時間の中に物慮的性質が落るしく低下 することに注目すべきである。たとえば、塩素処 埋水への2 4 時間の暴露の間に、これらの2 世の 糸は、域切のタフネスの10 多来満まで劣化し且 つ12 時間で2 5 以下まで光化した。それに対し

て、0.7%の設化亜鉛を含有する本治男の糸。6.7% は、24時間の薬路近に、蚊仂のタフネスの30 **あよりも高い直を維持し且つ13多の歳化亜鉛を** 当有する车来明の糸。d。は、そのタフネスの 80ヵよりも高い温を推择した。それぞれ15. 2.1 および2.7 まの 設化 亜鉛を含有する糸 " * "、 " f " ひよび" g " もまた、塩米砂元劣化への油 い財性を示した。このように、衣中のデータは、 1~3多の好適認用の変化亜鉛含量を育する本発 明いこれらの米は、液化亜鉛を含有しないかまた は効果の無い止の減化亜鉛を含有するのみのポリ エーテルスパンデツクス絶俗におけるよりも、塩 異別増水への24時間の基準度化、8~10倍も 多くの初朔タフネスを妓存し且つ72時間の暴露 必に、約40倍も名くの初期タフネスを残存する ことをぶしている。

夹 疮 例 2

この実施例は、ポリエステルに基づく線状セグ メンテットポリウレタンから成るスパンデックス 糸中に酸化亜鉛粒子の分散物が存在している場合 に場応される塩素練祭な化の低級を例証する。

約3400の分子重のヒドロキシ末端ボリエステルを、17.3部のエチレンクリコールと143 部のブタンジオールの67.8部のアジビン銀との 反応によつて、生成せしめた。 欠いて、800に かいて、100部のヒドロキシ末端ボリエステル を130部のp,p~メチレンジフエニルジイン シアナートと反応させることによつて、イソシア ナート末端ボリエステルを生成せしめた。 欠いて、 イソシアナート末端ボリエステルを1632部の N,N-ジメチルアセトアミド中に裕解して、別 の546部のN,N-ジメチルアセトアミド中に 裕解した130部のエチレンジアミンかよび01 9部のジエテルアミンと反応させた。かくして得

特開昭57-29609(7) 糸" i"の酸化亜鉛含量は11まであつた。

た 卓合体器 低を (a) アメリカ合衆 国 特許 3.55 5.1.1.5号に記すようにしても-プチルジエタノ ールアミンとメチレン・ピス・(4-シクロヘキ シルイソシアナート)の反応によつて生成せしめ カポリウレタンシェび(b) アメリカ合衆国特許 3553290号に記すようなカークレゾールと ジビニルベンゼンからの総合重合体と混合した。 これらの菸加剤は、それぞれ、紡糸によづて製造 する破骸は蛙の10かよび05虫童多の竜で、水 えた。とのようにして調製した最合体搭減を通常 のようにしてオリフイスを辿じて乾式紡糸して、 融合した4フイラメント、40デニールの糸(糸 " A ")を生成せしめた。紡糸前に重合体熔液中 K Mallinckrodt 設で 2nU 9 9.7 まの純変及び 24 ppmの硫黄含量を有する平均粒径約1ミク ロンの酸化亜鉛粒子を混合するほかは糸" h"と 両様にして、第二の糸(糸*;*)を調裂した。



		米の住頂に	付する塩素塩	米の住頂に対する塩素処理水への豪威の影響		
44	047	[ii: 計算機	事で、多	MJ, gpd	47 * X & * *	が屋タフネスに対 する象
	•	•	9 9 9	1.10	610	1,00
		2.4	340	0.15	2 0	80
		7 2	150	0.0 5	•	-
-0	0.26	•	520	0.85	0,7	100
		2.4	270	0.15	0	•
		7.2	170	0.0 7	10	23
u	0.70	•	5 5 0	1.04	280	100
		2.4	0 7 7	0.42	190	3.4
		7.2	290	Q.14	7 0	1
ą	1.3	0	4 4 0	0.92	410	100
		2.4	4 3 0	0.7.9	340	83
		7.2	4 7 0	0.73	340	8 3
	1.5	•	019	0.86	0 7 7	100
		2 4	460	0.8 5	00 \$	9.1
		7.2	097	0.74	3 4 0	11
,				•	·	
_	2.1	0	0 9	1,1	0 9 7	100
		2.4	430	0.82	350	7 6
		7.2	450	a.7 7	340	1.4
	2.1	•	019	8 8	260	100
		2.4	4 7 0	102	0 8 7	9.8
		7.2	450	a.8 0	360	9

₽X.

	本	96	岄	Ø	稩	神	÷	ľ	U	Æ	H	z).	5	走	脱	す	る	ح	٤	*	(
本	発	蚏	Ø	∌	<	Ø	典	な	る	英	216	尨	應	æ	行	な	9	ح	٤	ガェー	c
ŧ	る	か	6		本	発	明	H		特	Ħ	럙	求	Ø	φÕ	Œ	Ø	絽	嵷	ØP.	2
か	Ħ		本	妈	脒	¥	中	K	16	L	た	特	定	奥	施	泄	態	ĸ	猴	足:	ŗ
~:	Š	~	rI	71	S	۲	S	5	ح	ے	乔	7	143	す	~	A	て	あ	ぁ		

符音	午出ョ	成人	17	ーイ・デニ	・ボン	· · デ	. = =
			アス・フ	アンド・カ	フント	:=-	COLUMN TO A
代	埋	٨	アス・フ	小田島	*	吉外	1 名

*強力(Tenacity)は、デニール当りのグラム(ロロd)である。	**タンネスは、デュール当りのグラム数で表わした強力に再び多を楽じた道(9pd・s)である。
*週力 (Tenacity) L.	*タフネスは、デニール当りの/ じた歯(gpd・s)である。

0.45

8 1 0 7 5 0 7 5 0

=

英(成熟)

		•